Über die Umlagerung einiger Acetylen-Carbinole zu ungesättigten Aldehyden

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Louisa Giesler
Dorlisheim (Bas-Rhin)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1929

Über die Umlagerung einiger Acetylen-Carbinole zu ungesättigten Aldehyden

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Louisa Giesler
Dorlisheim (Bas-Rhin)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1929

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter.*

Basel, den 9. Juli 1928.

Prof. Dr. *A. L. Bernoulli*
Dekan.

Fräulein *Louisa Giesler* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 9. Juli 1928 erlaubt, diese verkürzte Fassung ihrer am 9. Juli 1928 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XI, Fasciculus Quartus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Aldehyde aus Acetylen-carbinolen.
II. Dimethyl-octylenaldehyd, Tertiärbutyl-methyl-acroleïn und Versuche mit dem Acetylen-carbinol aus Acetophenon.

In der ersten Mitteilung über die Bildung von Aldehyden aus Acetylen-carbinolen, in der die Darstellung des Cyclohexyliden-acetaldehydes[1]) beschrieben wurde, konnte schon darauf hingewiesen werden, dass wir es hier mit einer ganz allgemeinen Reaktion zu tun haben, welche, wenn auch nach Ausbeuten graduell verschieden, sich auf alle tertiären Acetylen-carbinole erstreckt. Im Nachfolgenden möge nun eine erste derartige Umlagerung aus der Reihe der aliphatischen Verbindungen behandelt werden. Als Anhang bringen wir noch Versuche, die mit dem Acetylen-alkohol aus Acetophenon ausgeführt wurden.

Zur Darstellung des Methyl-isohexyl-äthinyl-carbinoles II gingen wir von dem käuflichen Methyl-isohexyl-keton I aus. Das Carbinol wurde schon von *Loquin* und *Sung*[2]) vor einiger Zeit dargestellt, wir konnten ihre Ausbeute etwas verbessern.

Versucht man, den Acetylen-alkohol durch Erwärmen mit Ameisensäure in den Aldehyd umzulagern, so beobachtet man, wie in allen

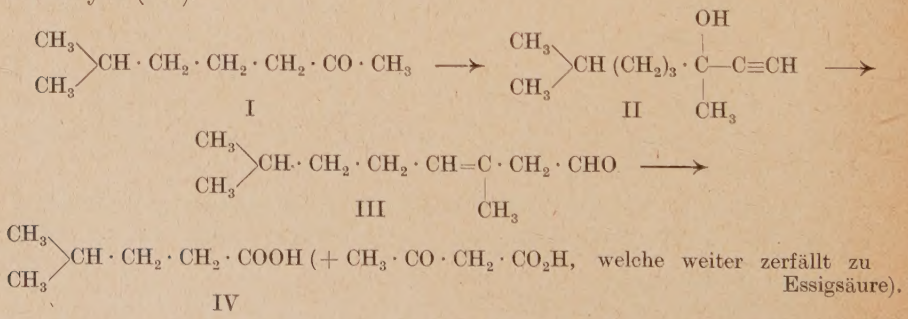
[1]) Helv. **11**, 449 (1928).
[2]) Ann. chim. [10] **1**, 369 (1924).

solchen Fällen, eine länger dauernde spontane Reaktion unter Aufkochen, die ohne äussere Wärmezufuhr verläuft.

Was den Mechanismus dieser Reaktion betrifft, so ist schon in der ersten Abhandlung darüber diskutiert worden; in jedem einzelnen Falle müssen die optimalen Bedingungen: Konzentration und Menge der Ameisensäure, Dauer des Kochens ausprobiert werden; als solche wurden hier gefunden: Ameisensäure von 86% in der 6—7fachen Menge vom angewandten Carbinol und eine halbe Stunde Kochen nach beendigter spontaner Reaktion. Verwendet man weniger Ameisensäure, so gehen die Ausbeuten stark zurück; die maximale Ausbeute betrug 66,6% der Theorie.

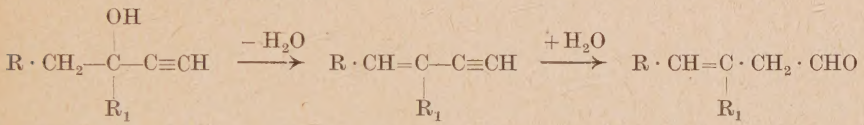
Der neue Aldehyd ist nicht einheitlich, er besteht aus wenigstens zwei Aldehyden, A und B, welche strukturisomer sind, und vielleicht noch aus einem dritten, dessen Vorhandensein auf geometrische Isomerie zurückzuführen ist. Die Trennung geschah durch fraktionierte Krystallisation des rohen Semicarbazones; das eine, schwer lösliche und hoch schmelzende A, konnte leicht rein erhalten werden, aus ihm besteht weitaus die Hauptmenge; das zweite, leichter lösliche und tiefer schmelzende B, war nicht so leicht rein darzustellen, da in ihm möglicherweise zwei Semicarbazone stecken. Aus diesen Substanzen konnten die Aldehyde gewonnen werden, Aldehyd A bildet etwa 90% des Reaktionsproduktes, Aldehyd B höchstens 10%, so dass wir von ihm wegen der schlechten Ausbeuten keine weiteren Derivate gewinnen konnten, während vom Aldehyd A noch ein Oxim und Phenylhydrazon hergestellt wurden.

Um die Konstitution der Aldehyde, vorerst des Körpers A aufzuklären, suchten wir Oxydationsprodukte zu erhalten, zunächst mit Hilfe von Ozon; hier zeigte sich aber, was schon in anderen Fällen von uns beobachtet wurde, dass die Ozonoxydation weniger gute Resultate lieferte, als die mit Kaliumpermanganat ausgeführte. Das Hauptprodukt der oxydativen Spaltung war eine Fettsäure, welche mit aller Sicherheit, über ihr p-Toluidinderivat, als Isocapronsäure (IV) erkannt werden konnte. Dadurch ist die Konstitution des ersten Aldehydes A genau bestimmt, es ist der 2,6-Dimethyl-octylen-2-aldehyd (III).

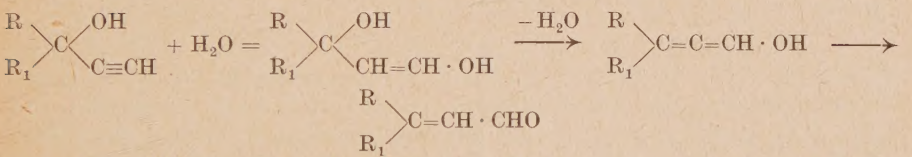


Es ist in der Tat sehr bemerkenswert, wie hier die Doppelbindung, die sich zuerst unbedingt in der α,β-Stellung zur Aldehydgruppe befinden musste, fast vollständig rückwärts in die β,γ-Stellung verschoben worden ist.

Eine derartige Umlagerung einer Äthylenbindung, welche unter dem Einflusse einer verdünnten organischen Säure zustande kommt, ist jedenfalls eine sehr seltene Erscheinung; es wird aber später gezeigt werden, dass dieser Fall bei allen bisher von uns untersuchten Umlagerungen eintritt, sobald es sich um Verbindungen mit offener Kette handelt, und zwar ist das Hauptprodukt der Reaktion stets der Körper mit der Doppelbindung in der β,γ-Stellung. Umgekehrt scheint in der Reihe der cyclischen Verbindungen, so weit wir sie wenigstens bisher untersuchten, eine derartige Umlagerung zu den Ausnahmen zu gehören. In der ersten Mitteilung über Aldehyde aus Acetylen-alkoholen[1]) wurde, im Hinblick auf die Bildung der β,γ-ungesättigten Aldehyde in den offenen Ketten, noch eine zweite Gleichung für die Entstehung dieser Verbindungen diskutiert:



Es wurde aber dort schon gesagt, dass wir der ersten Auffassung den Vorzug geben, wonach zuerst ein α,β-ungesättigter Aldehyd entsteht:



weil nämlich bei der Bildung der Aldehyde aus cyclischen Verbindungen nur solche mit der Doppelbindung in α,β-Stellung gefunden wurden.

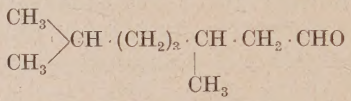
Die nur sehr geringe Menge des zweiten Aldehydes, B, die uns zur Verfügung stand, genügte leider nicht, um eine Bestimmung der Konstitution auszuführen. Da aber bei der Darstellung von Aldehyden aus dem Acetylen-carbinol des Isobutyl-methyl-ketones auch der zweite Aldehyd in genügender Menge erhalten wurde[2]), so dass seine Konstitution aufgeklärt werden konnte, wobei es sich zeigte, dass die Doppelbindung in der α,β-Stellung zur Aldehydgruppe sich befindet, so können wir nach Analogie diese Struktur hier auch annehmen (V).

[1]) Helv. **11**, 450 (1928).

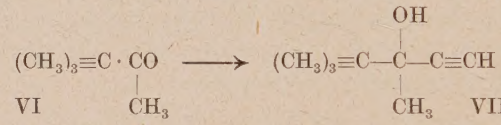
[2]) Noch nicht veröffentlichte Arbeit.

Es ist ferner nicht unwahrscheinlich, dass der Aldehyd B aus zwei Körpern besteht, was oben schon angedeutet wurde, die, geometrisch isomer, eine cis- und eine trans-Form besitzen, wie wir in dem ähnlich konstruierten Citral zwei solche Formen haben.

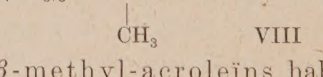
Das Gemisch der Aldehyde liess sich leicht katalytisch mit Wasserstoff und Nickel hydrieren, die Wasserstoffaufnahme hörte auf, als ein Mol. H_2 absorbiert worden war, die Aldehydgruppe wurde nicht angegriffen, so dass der reine 2,6-Dimethyl-octylaldehyd entstand.



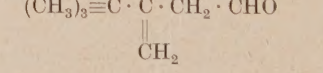
Wir dehnten sodann unsere Untersuchung auf den Acetylenalkohol aus, der aus Pinakolin (VI) gewonnen werden kann, und den schon *Loquin* und *Sung*[1]) beschrieben haben. Die Umlagerung zum Aldehyd geht hier mit nur sehr schlechter Ausbeute vor sich, wir sind bisher nie über 18% der Theorie gekommen, während der isomere Alkohol aus dem Isobutyl-methyl-keton 66% an Aldehyden liefert. Es



scheint also hier auf die Länge der Kette anzukommen. Der tertiäre Acetylen-alkohol, das Methyl-tertiärbutyl-äthinyl-carbinol (VII) lässt bei der Umlagerung mit Ameisensäure ebenfalls zwei Aldehyde entstehen, welche durch ihre Semicarbazone getrennt werden können. Wendet man verdünnte Säure an, so erhält man fast nur den Aldehyd A, der ein schwerer lösliches, höher schmelzendes Semicarbazon gibt, und nur eine Spur des zweiten Aldehydes B, nimmt man dagegen technische konz. Ameisensäure, so ist die Gesamtausbeute dieselbe, aber es bildet sich dann etwas mehr vom Aldehyd B der ein leichter lösliches, niedriger schmelzendes Semicarbazon liefert. Aldehyd A konnte rein dargestellt werden, er wird zweifellos die Formel



des β-Tertiärbutyl-β-methyl-acroleïns haben; was den zweiten Aldehyd betrifft, so ist er entweder stereo-isomer mit dem ersten, oder aber, was uns weniger wahrscheinlich erscheint, da wir dafür keine Analogie bis jetzt aufgefunden haben, er hat die Formel:



Bei den Versuchen, aus Acetophenon ein Acetylen-carbinol darzustellen, stiessen wir auf grosse Schwierigkeiten, welche vorläufig noch

[1]) A. a. O.

nicht überwunden werden konnten. Bei der Verwendung von Natriumamid oder Natrium zu dieser Synthese sind, zweifellos wegen weitgehender Kondensation des Ketones zu Pinakon-artigen Verbindungen und zum Pinakon, die Ausbeuten an Acetylen-carbinol (IX) sehr schlechte. Des weiteren ist die Umlagerung des tertiären Acetylencarbinols zum Aldehyd in so hohem Masse von unerwünschten Nebenreaktionen, welche zur Verharzung führen, begleitet, dass auch hier die Ausbeuten minimale waren, so dass wir den gesuchten β-Methyl-zimtaldehyd (X) nur in sehr kleiner Menge erhalten konnten. Als schliesslich Propiophenon statt Acetophenon verwendet wurde, gelang es ebenfalls nicht, ein Acetylen-carbinol anders als in verschwindend kleiner Ausbeute zu gewinnen, so dass diese Untersuchungen hier abgebrochen wurden. Es wird später gezeigt werden, dass, wenn man die Kette verlängert, d. h. wenn man von Benzyl-methyl-keton ausgeht[1]), die Reaktionen viel besser verlaufen, die Ausbeuten sowohl an Acetylen-alkohol als an Aldehyd werden viel beträchtlicher und es ist zu erwarten, dass sie immer besser werden, je länger die Kette wird.

IX X

Experimenteller Teil.

I.

Acetylen-carbinol aus Isohexyl-methyl-keton.

Isohexyl-a-methyl-äthinyl-carbinol (Formel II).

Das käufliche Isohexyl-methyl-keton[2]), dargestellt durch Reduktion von Methylheptenon, musste zunächst gereinigt werden, da es noch ziemlich beträchtliche Mengen des ungesättigten Ketones enthielt. Unter Kühlung mit Eiswasser und Zusatz von Eisstücken wurde das Öl mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung so lange turbiniert, bis kein Permanganat mehr verbraucht wurde. Auf 100 g des Ketones waren 800 cm³ Permanganatlösung notwendig. Sodann wird mit Wasserdampf destilliert, abgehoben und getrocknet. Das nunmehr gegen Permanganat ganz beständige Keton hatte den Sdp. 161—162° unter 726 mm Druck und lieferte fast momentan ein Semicarbazon vom Smp. 151°.

100 g des reinen Ketones wurden mit 36 g fein pulverisiertem Natriumamid in Äther-Lösung portionenweise versetzt, wobei mit Eis gut gekühlt wurde. In die dunkelgefärbte Lösung leitete man nach einigen Stunden Acetylen bis zur Sättigung ein, wobei beständig geschüttelt wurde. Man liess dann über Nacht stehen, nachdem der Druck in der Schüttelflasche etwas vermindert worden war. Am andern Tage wurde auf Eis gegossen, mit verdünnter Salzsäure durch-

[1]) Eine Untersuchung, die von Herrn Dr. *Wirz* ausgeführt wurde, noch nicht veröffentlicht.

[2]) Bezogen von *Givaudan & Co.* in Genf.

gewaschen, in Äther aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet[1]). Nach dem Abdestillieren des Äthers schüttelte man den Rückstand noch mit Bisulfitlösung, um evtl. noch unverändertes Keton zu entfernen (die Ausscheidung einer festen Bisulfitverbindung konnte indessen nie beobachtet werden). Nun wurde neuerdings ausgeäthert, der Äther mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Aus 75 g Keton erhielten wir einen 21 g betragenden Vorlauf, der bei der Destillation unter 10 mm Druck von 30—75° überging. Von 76—81° folgte die 60 g betragende Hauptfraktion, der Rückstand betrug nur 3 g. Nach mehrfachem Rektifizieren konnte der reine Acetylen-alkohol vom Sdp. 80—82° unter 10 mm Druck erhalten werden. Die Ausbeute schwankte etwas zwischen 66—70% der Theorie. Keine der drei Fraktionen gab ein Semicarbazon, unverändertes Keton war demnach nicht mehr vorhanden. Das Acetylen-carbinol gibt, wenn man es mit ammoniakalischer alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, ein zunächst ölig ausfallendes Silberderivat, das nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade pulvrig und gelb wird. Schüttelt man den Acetylen-alkohol mit konz. Natronlauge, so entsteht eine weisse, voluminöse Natriumverbindung, aus welcher das Carbinol nach Zusatz von verdünnten Säuren zurückgewonnen werden kann. Es liess sich ferner ein Benzoylderivat darstellen, als man zu 10 g Carbinol, gelöst in 8 g Pyridin, unter Kühlung 14 g Benzoylchlorid hinzutropfen liess. Der auf die gewöhnliche Art isolierte Ester konnte durch Destillation unter vermindertem Druck nicht vollkommen rein dargestellt werden, da immer etwas Benzoesäure abgespalten wurde. Unter 10 mm Druck siedet das Benzoat bei ungefähr 164°.

Aldehyde aus dem Acetylen-carbinol des Methyl-heptanons (Formel III und V).

Beim Erhitzen mit Ameisensäure lagert sich das Acetylen-carbinol zu Aldehyden um. Nach einer grösseren Reihe von solchen Versuchen, welche angestellt wurden, um die günstigsten Verhältnisse für diese Umlagerung festzustellen, ergab es sich, dass die 6—7fache Gewichtsmenge Ameisensäure und halbstündiges Kochen die besten Ergebnisse lieferte. Verwendet man bloss die doppelte Gewichtsmenge Ameisensäure bei gleicher Heizdauer, so sinkt die Ausbeute auf 26,8%; die 5fache Menge gibt nach 3stündigem Kochen 51,3% Aldehyd, während unter Einhaltung der oben angegebenen Vorschrift die Ausbeute 66,6% beträgt. Wie in allen Fällen, konnte auch hier beobachtet werden, dass, bevor der Siedepunkt der Säure erreicht ist, eine momentane Reaktion unter Aufkochen eintritt, welche ohne Wärmezufuhr 5—10 Minuten andauert; schliesslich wurde noch eine halbe Stunde gekocht. Die Mischung hatte sich dann tief dunkelrot gefärbt; es wurde nun auf Eis gegossen

[1]) Ann. chim. [10] **I**, 369 (1924).

und das Öl von der wässrig-sauren Lösung abgetrennt, letztere wurde ausgeäthert und der Ätherauszug mit dem abgehobenen Öl vereinigt. Er musste nun noch mit Sodalösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen und konnte nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat destilliert werden. Aus 50 g des Acetylen-carbinols wurden erhalten: 5 g Vorlauf, bis 82° übergehend und dann 39 g Hauptfraktion von 82—97° unter 11 mm Druck. Indessen enthält dieser Teil noch etwas Acetylenverbindung, da beim Zusatz von ammoniakalischer Silbernitratlösung eine kleine Menge eines Silbersalzes ausfiel. Zur vollkommenen Reinigung und Trennung der bei der Umlagerung entstandenen Aldehyde verwandelten wir das ganze Destillat von 82—97° in das Semicarbazon, von dem ein grosser Teil nach 24stündigem Stehen ausgefallen war. Durch Zusatz von Wasser wurde alles Gelöste ausgefällt, abgesogen und mit Wasser nachgewaschen; nach dem Trocknen hinterblieben glänzende Blättchen, die den Smp. 159—160° zeigten. Jetzt musste dieses rohe Semicarbazon der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterworfen werden, wobei zuerst ein schwerlösliches Produkt ausfiel, das nach weiterer Umkrystallisation aus Alkohol den Smp. 170° zeigte.

0,1394 g Subst. gaben 24,05 cm³ N_2 (11°, 741 mm)
$C_{11}H_{21}ON_3$ Ber. N 19,89 Gef. N 19,95%

Aus dem Filtrat vom ersten Semicarbazon konnte man mit Wasser ein zweites ausfällen, das höchstens 10% der gesamten Menge ausmachte. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus ganz verdünntem Alkohol besass es den Smp. 122°.

0,1151 g Subst. gaben 20,00 cm³ N_2 (14,5°, 741 mm)
$C_{11}H_{21}ON_3$ Ber. N 19,89 Gef. N 20,00%

Die Ausbeute aus dem Gemisch der beiden Semicarbazone zeigte, dass im günstigsten Falle bei der Umlagerung des Acetylen-carbinols 88% Aldehyde sich gebildet hatten. Aus den beiden Semicarbazonen wurden durch Destillation mit Wasserdampf unter Zusatz von Oxalsäure die Aldehyde in Freiheit gesetzt. Das als Hauptmenge entstandene Semicarbazon vom Smp. 170° lieferte einen Aldehyd A, der bei 13 mm Druck den Sdp. 94° hatte. Farbloses Öl von eigentümlichem, nicht angenehmem, dumpfem, an Citral erinnernden Geruch. Er gibt mit Fuchsin-schwefliger Säure und dem Reagenz von *Angeli-Rimini* kräftige Farbenreaktionen.

0,1555 g Subst. gaben 0,4454 g CO_2 und 0,1612 g H_2O
$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,86 H 11,77%
Gef. „ 78,12 „ 11,60%

Das zweite, bei 122° schmelzende Semicarbazon gab einen ganz ähnlich riechenden Aldehyd B, der unter 11 mm Druck bei 98—100° überging.

0,1453 g Subst. gaben 0,4143 g CO_2 und 0,1471 g H_2O
$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,86 H 11,77%
Gef. „ 77,76 „ 11,33%

Die beiden Aldehyde entstanden bei der Umlagerung des Acetylencarbinols im Verhältnis von 90:10. Der zweite Aldehyd entstand in so geringer Menge, dass weitere Derivate von ihm nicht dargestellt werden konnten.

Phenylhydrazon des Aldehydes A: Vermischt man molekulare Mengen des Aldehydes und frisch destillierten Phenylhydrazins mit einigen Tropfen Eisessig, so färbt sich die Lösung bald dunkel und wird dann unter starker Selbsterwärmung trübe, so dass mit Eis gekühlt werden muss. Nach einer Stunde ist das Ganze zu einer gelblichweissen, krümligen Masse erstarrt. Man presst sofort auf Ton ab und lässt in der Kälte stehen. Durch Umkrystallisation aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser erhält man glänzende, weisse Schuppen oder Nadeln. Die Substanz ist aber sehr unbeständig, da sie sich schon nach kurzem Stehen in ein rotbraunes Harz verwandelt[1]).

Oxim des Aldehydes A: Das Oxim, auf die gewöhnliche Weise dargestellt mit Hydroxylamin-chlorhydrat und einem kleinen Überschuss von Natronlauge, fällt beim Ausgiessen auf Wasser nach 24stündigem Stehen als gelbes Öl aus. Es bildet nach mehrmaligem Rektifizieren ein farbloses, nach Kümmel riechendes Öl vom Sdp. 131—132° unter 11 mm Druck.

3,42 mg Subst. gaben 0,274 cm³ N_2 (22°, 722 mm)
$C_{10}H_{19}ON$ Ber. N 8,28 Gef. N 8,57%

Wir haben anfangs angenommen, die doppelte Bindung liege in diesem Aldehyd in der α,β-Stellung. Wäre dies der Fall gewesen, so hätte der Körper sich durch Kochen mit Kaliumcarbonat in derselben Weise müssen aufspalten lassen, wie das *Verley*[2]) beim Citral durchführen konnte, welches dabei in Acetaldehyd und Methylheptenon zerlegt wurde. Als wir aber unsern Aldehyd in derselben Weise mit Kaliumcarbonat und Wasser kochten, konnte keine Spaltung beobachtet werden; er wurde unverändert zurückgewonnen, wie das durch die Darstellung eines Semicarbazones bewiesen werden konnte. Es hat sich dann später herausgestellt, dass wahrscheinlich nur die sehr kleine Menge des Aldehydes B die Doppelbindung in der Citralform hat.

Ozonisation des Aldehydes A: 10 g Aldehyd in 100 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden unter Eiskühlung während 12 Stunden mit Ozon-haltigem Sauerstoff behandelt. Man liess über Nacht stehen und erwärmte tags darauf die hellgrüne Lösung mit Wasser während 1 Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade; sodann neutralisierte man mit Soda und verjagte das Lösungsmittel mit Wasserdampf. Die bei der Oxydation entstandene Säure befand sich in der alkalischen Lösung des Rückstandes; sie wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Phosphorsäure versetzt und dann ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde an einer Kolonne, mit *Raschig*-Ringen gefüllt, destilliert. Erst ging bis ca. 120° ein Vorlauf über, bestehend aus Essigsäure, dann kam eine Zwischenfraktion und schliesslich eine Fraktion von 194—200°, die den unangenehmen Geruch der Isobutter-

[1]) Dieselbe Erfahrung wurde auch schon bei anderen derartigen Aldehyden gemacht wie z. B. beim Phenylhydrazon des Cyclo-hexyliden-acetaldehydes (vgl. Helv. **11**, 455 (1928).

[2]) Bl. [3], **17**, 175 (1897).

säure hatte. Die Ausbeute war aber bei diesem Verfahren so unbefriedigend, dass wir es vorzogen, den Aldehyd mit Permanganat zu oxydieren.

15 g Aldehyd, mit etwas Sodalösung vermischt, wurden unter kräftigem Rühren unter Eiskühlung tropfenweise mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Verbraucht werden 500—700 cm^3 des Oxydationsmittels pro 10 g Aldehyd. Unter Zusatz von 1 cm^3 Alkohol wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei eine kleine Menge von unverändertem Aldehyd überging. Die bei der Oxydation entstandenen Säuren wurden nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure in Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Lösungsmittels destilliert. Die Hauptfraktion bestand auch hier wieder aus einer Säure, welche zunächst von 192—197° überging, nach der Rektifikation aber den Sdp. 192 bis 195° besass oder, unter 12½ mm Druck, 96—99°. Da die Siedepunkte, welche in der Literatur für Isocapronsäure (Formel IV) angegeben sind, etwas von einander abweichen, so haben wir die Säure durch ihr p-Toluidinderivat charakterisiert. Sie wurde zunächst mit dem doppelten Volumen Thionylchlorid versetzt, wobei ohne Wärmezufuhr Sieden eintrat. Darauf wurde noch 1½ Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, über Nacht stehen gelassen und dann destilliert. 4 g Säure lieferten 3½ g Chlorid vom Sdp. 129—130°.

Durch Vermischen des Säurechlorides in ätherischer Lösung mit 2 Mol. p-Toluidin unter Wasserkühlung und darauffolgendes Durchschütteln mit viel Wasser wurde eine Ätherlösung des Toluidinderivates erhalten, aus welchem nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein Öl zurückblieb. Man löste es in Äthylalkohol und fügte Wasser bis zur Trübung hinzu. Beim Stehen im Kühlschrank bildeten sich lange, weisse Nadeln vom Smp. 61—62°.

0,1561 g Subst. gaben 9,43 cm^3 N_2 (16,5°, 735,5 mm)
$C_{13}H_{19}ON$ Ber. N 6,83 Gef. N 6,89%

Dieses p-Toluidinderivat erwies sich als vollkommen identisch mit einem p-Toluidid, das aus reiner, synthetischer Isocapronsäure dargestellt worden war. Das Hauptprodukt der Oxydation bestand also aus Isocapronsäure.

Katalytische Hydrierung des Aldehydes A:
2,6-Dimethyl-octylaldehyd.

Eine Lösung von 25 g des aus dem Semicarbazon gewonnenen, frisch destillierten Aldehydes, in der 5fachen Menge Alkohol und 100 g Wasser, wurde mit 50 g Nickelkatalysator vermischt und mit Wasserstoff geschüttelt. Schon nach 50 Minuten war etwas mehr als die theoretische Menge Wasserstoff absorbiert. Berechnet waren für 1 H_2: 3,63 Liter; wir unterbrachen die Hydrierung, als 4,3 Liter aufgenommen worden waren. Die Figur 1 zeigt den Verlauf der Kurve für zwei

Hydrierungen. Nun wurde vom Nickel abgesogen und dieses mit Alkohol und Äther gründlich durchgewaschen oder mit Alkohol ausgekocht. Aus dem vereinigten Filtrate wurde der Alkohol an einer langen Kolonne abdestilliert, bis der Rückstand trübe wurde, dann wurde die

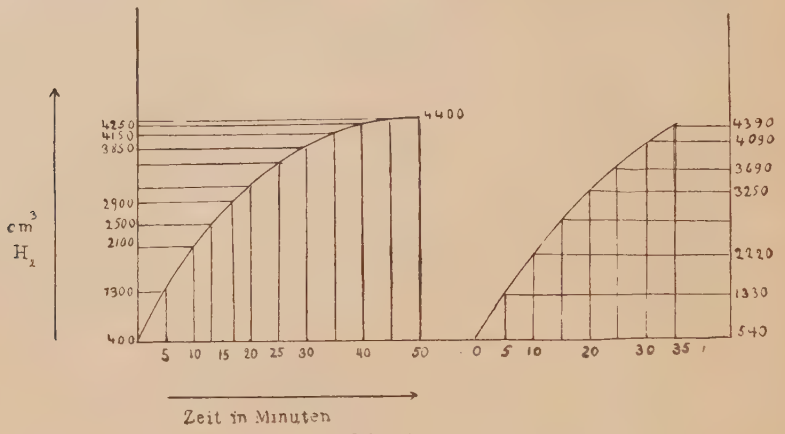


Fig. 1.

Lösung ausgeäthert. Wir erhielten 22 g eines unter 11 mm Druck von 78—79° übergehenden, leicht beweglichen Öles[1]), welches mit Semicarbazid-chlorhydrat in quantitativer Ausbeute ein Semicarbazon lieferte, woraus hervorgeht, dass eine Reduktion der Aldehydgruppe nicht stattgefunden hatte.

0,1538 g Subst. gaben 0,4342 g CO_2 und 0,1763 g H_2O

$C_{10}H_{20}O$ Ber. C 76,85 H 12,91%

Gef. „ 76,99 „ 12,83%

Das Semicarbazon bildet weisse Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Smp. 97° zeigen.

0,0998 g Subst. gaben 16,90 cm³ N (12°, 738 mm)

$C_{11}H_{23}ON_3$ Ber. N 19,71 Gef. N_2 19,69%

Das Oxim ist ein farbloses, etwas dickflüssiges Öl vom Sdp. 131—132° bei 17 mm Druck.

0,0741 g Subst. gaben 5,19 cm³ N_2 (14°, 740 mm)

$C_{10}H_{21}ON$ Ber. N 8,18 Gef. N 8,11%

II.

Isobutyl-methyl-äthinyl-carbinol (Formel VII)
(Acetylen-alkohol aus Pinakolin)

Das Acetylen-carbinol aus Pinakolin ist schon von *Locquin* und *Sung*[2]) dargestellt worden. Wir versuchten zunächst ihre Methode zu ändern, indem wir eine Mischung von Acetylen und Pinakolindämpfen in einen Kolben leiteten, welcher die berechnete Menge feinpulverisierten Natriumamids, suspendiert in absolutem Äther, enthielt. Das

[1]) Dieser Aldehyd, der keine Bisulfitverbindung liefert, hat einen erfrischenden, aber wenig anhaftenden Geruch.

[2]) *R. Locquin* und *W. Sung*, Bl. [4] **35**, 597 (1924) und C. r. **174**, 1427 (1922).

Pinakolin tropfte langsam in ein auf 98° erwärmtes U-Rohr ein; es zeigte sich jedoch, dass die Methode von *Locquin* und *Sung* bessere Ausbeuten gab. Es ist hier am vorteilhaftesten, als Lösungsmittel reines Benzol anzuwenden. Campherartig riechendes Öl vom Sdp. 143—145°.

2-Methyl-2-tertiärbutyl-acrolein (Formel VIII).

Um die besten Ausbeuten bei der Umlagerung des Carbinols beim Kochen mit Ameisensäure zu ermitteln, wurde eine grössere Reihe von Versuchen angesetzt. Es ergab sich dabei folgendes: Beim Anwärmen ist auch hier eine spontane Reaktion zu bemerken, wobei die Farbe der Lösung dunkelrot wird. Die Ausbeuten sind immer schlecht und gehen nie über 18% der Theorie. Die Dauer des Kochens scheint nicht von grossem Einfluss zu sein. Arbeitet man mit 60-proz. Säure, so erhält man aus 10 g Carbinol ein Rohprodukt, dessen erste Fraktion, welche unter 11 mm Druck zwischen 55—69° übergeht, zum grössten Teil aus Acetylen-alkohol besteht, wie die Bildung einer Silberverbindung zeigt. Die zweite Fraktion von 69—70° unter 11 mm gibt 1,8 g Aldehyd, der ein bei 193° schmelzendes Semicarbazon liefert. Von 118—122° geht ein gelbes Öl über, das noch eine kleine Menge Aldehyd enthält. — Mit der verdünnten Säure erhält man fast nur den Aldehyd A. — Kochen mit 5facher Menge 86-proz. Ameisensäure während 2—3 Stunden ergab eine Fraktion von 144—173° unter gewöhnlichem Druck, welche hauptsächlich aus dem Aldehyd B besteht, der ein Semicarbazon vom Smp. 148° liefert. Beim weiteren Fraktionieren unter 11 mm Druck konnte als Hauptfraktion der Aldehyd A isoliert werden (Semicarbazon vom Smp. 193°). — Wurde schliesslich das Acetylen-carbinol mit der 8fachen Menge 86-proz. Ameisensäure während 3 Stunden gekocht, so wurden die beiden Aldehyde A und B im Verhältnis von 2:1 erhalten. Ausserdem sind immer noch hochsiedende Öle entstanden, welche zum Teil krystallisierten, vermutlich Kondensationsprodukte der Aldehyde. Das Semicarbazon des Gemisches der beiden Aldehyde wurde aus verdünntem Alkohol fraktioniert krystallisiert, das viel schwerer lösliche Semicarbazon des Aldehydes A krystallisiert zuerst aus in feinen, weissen Nädelchen vom Smp. 193°. In Äthylalkohol ziemlich leicht löslich.

0,1383 g Subst. gaben 28,15 cm³ N_2 (16°, 738,5 mm)

$C_9H_{17}ON_3$ Ber. N 22,94 Gef. N 22,94%

Aus diesem Semicarbazon wurde der reine Aldehyd durch Zersetzung mit Oxalsäure und Destillation mit Wasserdampf dargestellt. Farblose Flüssigkeit von starkem, an Cumarin erinnernden Geruch. Oxydiert sich sehr leicht an der Luft und wurde deshalb stets in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre destilliert[1]).

[1]) *Locquin* und *Sung* sollen diesen Aldehyd schon früher durch Oxydation von Tertiärbutyl-vinyl-carbinol und Tertiärbutyl-allylalkohol erhalten haben. Sie geben den Sdp. 75—78° unter 15 mm Druck an und für das Semicarbazon den Smp. 205°. Da dieser 12° höher ist, als der von uns gefundene, so ist es jedoch zweifelhaft, ob diese beiden Aldehyde identisch sind.

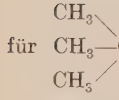
0,0994 g Subst. gaben 0,2769 g CO_2 und 0,0967 g H_2O

$C_8H_{14}O$ Ber. C 76,13 H 11,19%
Gef. „ 75,97 „ 10,89%

Refraktometrische Bestimmungen:

$t = 20^0$, $d_4^{20} = 0,8822$

C = 43°29,5′ . . . . . $n_\alpha = 1,46329$
D = 43°45′ . . . . . $n_D = 1,46718$
F = 44°23,4′ . . . . . $n_\beta = 1,47707$

für  :

	M_α	M_D	M_β	$M_{\beta-\alpha}$
Gef.	39,40	39,69	40,41	1,00
Ber.	38,47	38,68	39,18	0,71
E. M.	+0,93	+1,00	+1,22	+0,29
E. Σ	+0,74	+0,79	+0,96	+40,8%

Die recht beträchtliche Exaltation weist auf eine etwas „gestörte" Konjugation hin, der Befund stimmt demnach gut mit der Formel des Aldehydes überein.

Das Oxim bildet ein dickflüssiges, farbloses Öl vom Sdp. 131° unter 10 mm Druck.

0,3015 g Subst. gaben 26,4 cm³ N_2 (12°, 741 mm)
$C_8H_{15}ON$ Ber. N 9,92% Gef. N 10,08%

Aus der Mutterlauge von der Krystallisation des Semicarbazons konnte in kleiner Menge ein zweites Semicarbazon gewonnen werden, und zwar das des Aldehydes B. Es ist in Äthylalkohol viel leichter löslich und zeigt den Smp. 148—149°.

0,1275 g Subst. gaben 25,72 cm³ N_2 (14°, 739,5 mm)
$C_9H_{17}ON_3$ Ber. N 22,94% Gef. N 22,96%

Aus diesem Semicarbazon musste der Aldehyd B dargestellt werden. Die sehr kleinen Mengen des von uns schliesslich erhaltenen Körpers erlaubten nicht, diesen zweiten Aldehyd genauer zu charakterisieren. Sein Sdp. liegt etwa bei 150° unter gewöhnlichem Druck.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass sich die Umlagerung des Acetylen-carbinols zum Aldehyd auch mit Schwefelsäure durchführen lässt. 10 g Acetylen-carbinol wurden tropfenweise mit 3 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und 6 Stunden stehen gelassen; die tief dunkelrote Flüssigkeit wurde nach dem Neutralisieren mit Kalkmilch mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Semicarbazid-chlorhydrat behandelt; hierbei entstand zuerst das Semicarbazon A, 1,1 g. Nach längerem Stehen schied sich aus der Mutterlauge ungefähr gleich viel vom Semicarbazon B aus. Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass mit stärkerer Säure mehr von dem zweiten Aldehyd gebildet wird.

III.

Phenyl-methyl-äthinyl-carbinol (Formel IX).

Darstellung vermittels Natriumamid: 50 g Acetophenon, 250 g Äther und 16 g fein pulverisiertes Natriumamid wurden miteinander vermischt. Die Lösung hatte nach 6—7stündigem Rühren unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz eine dunkel-rotbraune Farbe angenommen. Noch am gleichen Tage wurde gereinigtes Acetylen unter einem kleinen Überdruck von 15—20 cm Quecksilber eingeleitet, worauf man 12 Stunden im Eisschrank stehen liess. Nach der Zersetzung mit Eiswasser und verdünnter Säure wurde fraktioniert unter Verwendung einer langen, mit Ringen gefüllten Kolonne. Unter einem Druck von 12—13 mm ging von 86—90° ein Vorlauf über, der 3 g betrug, dann von 90—105° die Hauptfraktion, 27 g betragend und von 105—110° ein teilweise in der Vorlage erstarrender Nachlauf von 4 g. Im Kolben verblieb viel harziger Rückstand. Alle 3 Fraktionen enthielten, wie die Prüfung mit Silberlösung ergab, Acetylenderivat, aber auch noch viel unverändertes Keton. Schliesslich gelang es doch durch oft wiederholtes Fraktionieren der Hauptfraktion mit einer langen Kolonne das Acetylen-carbinol in reiner Form zu erhalten. Unter 12 mm Druck siedet es von 102—103°, erstarrt dann zu langen, weissen Nadeln vom Smp. 49°; es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther; durch Verdunsten einer ätherischen Lösung konnte es in prächtig ausgebildeten, anscheinend monoklinen Krystallen erhalten werden. Indessen eignet sich zur Reindarstellung am besten die Destillation unter vermindertem Druck. Die beste Ausbeute betrug 5 g aus 40 g Acetophenon, also 10% der Theorie.

4,16 mg Subst. gaben 12,49 mg CO_2 und 2,65 mg H_2O

$C_{10}H_{10}O$ Ber. C 82,15 H 6,90%
Gef. „ 81,88 „ 7,13%

2. *Darstellung vermittels Natrium:* In einem Kolben mit 2fach tubuliertem Aufsatz, der mit Stopfbüchse, Metallrührer und Calciumchloridrohr versehen ist, lässt man 40 g Acetophenon, gelöst in der 4fachen Menge Äther, unter Kühlung mit Eiswasser, mit 8 g feingekörntem Natrium, das in mehreren Portionen zugegeben wird, unter dauerndem Rühren reagieren. Das Natrium ist nach 6—7 Stunden verschwunden. Dann wird sofort Acetylen unter Druck eingeleitet. Die Aufarbeitung ergab ein günstigeres Resultat, als hier kein unverändertes Keton mehr vorhanden war. Die Ausbeute an destilliertem, krystallisierendem Acetylen-carbinol betrug jetzt 16%. Beide Darstellungsmethoden lieferten nach dem Abdestillieren grosse Mengen dicken, gelben Öles, das allmählich zu einer festen Masse erstarrte. Das Produkt konnte aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert werden; man erhält farblose Krystalle vom Smp. 121—122°.

0,1398 g Subst. gaben 0,4071 g CO_2 und 0,0948 g H_2O

$C_{16}H_{18}O_2$ Ber. C 79,33 H 7,44%
Gef. „ 79,42 „ 7,59%